(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

## (11)特許出願公開番号 特開平10-110118

(43)公開日 平成10年(1998) 4月28日

51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 9 D 4/02 163/10	酸別記号			4/02 163/10 175/14			
175/14 G11B 7/24    C08K 5/09	5 3 4	審查請求	G11B C08K	7/24 5/09	OL	534F (全 6 頁)	最終質に続く
(21) 出顧番号	<b>特膜平</b> 9-217451	۵	(71) 出願	-de 1 .48	HATE	: [日 <b>本横室町</b> 2	丁目2番1号
(22)出顧日	平成9年(1997)8月12日		(72)発明	者 大林 滋賀	元太郎 市事大県	以 中国山1丁目1	番1号 東レ株
(31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特顧平8-213622 平8 (1996) 8月13日 日本 (JP)		(72)発明	式会 对者 山下 強強	性激質等 伸一 県大津	事業場内	1番1号 東レ

(54) 【発明の名称】 防汚性ハードコート剤および光記録媒体

## (57)【要約】

【課題】人の汗や指紋痕などに対する光記録媒体表面の 防汚性を向上させる。

【解決手段】光記録媒体の表面に非架橋型フッ素系界面 活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けることに より防汚性を向上させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01 ~3重量%含有することを特徴とする光記録媒体用防汚 性ハードコート剤。

【請求項2】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化 アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレ ート、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオ ロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモ ニウム塩から選ばれる1種類以上からなることを特徴と する請求項1記載の光記録媒体用防汚性ハードコート

【請求項3】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化 アルキルエステルであることを特徴とする請求項1記載 の光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項4】 非架橋型フッ素系界面活性剤および光硬 化型樹脂からなることを特徴とする請求項 1 記載の光記 録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項5】 光硬化型樹脂がアクリルオリゴマー20 ~80重量%およびアクリルモノマー80~20重量% からなることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体用 防汚性ハードコート剤。

【請求項6】 アクリルオリゴマーがウレタンアクリレ ートおよび/またはエポキシアクリレートであり、か つ、アクリルモノマーが単官能および/または多官能ア クリレートであることを特徴とする請求項5記載の光記 録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項7】 非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01 ~3重量%含有するハードコート層を設けたことを特徴 とする光記録媒体。

【請求項8】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化 アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレ ート、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオ ロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモ ニウム塩から選ばれる1種類以上からなることを特徴と する請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化 アルキルエステルであることを特徴とする請求項7記載 の光記録媒体。

【請求項10】 ハードコート層がアクリル系樹脂であ ることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項11】 ハードコート層に対する人工汗の接触 角が90°以上であることを特徴とする請求項7記載の 光記録媒体。

【請求項12】 ハードコート層に対するスクアレンの 接触角が90。以上であることを特徴とする請求項7記 載の光記録媒体。

【請求項13】 ハードコート層に対する人工汗および スクアレンの接触角が90°以上であることを特徴とす る請求項7記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は非架橋型フッ素系界 面活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けた光記 録媒体に関するものである。

## [0002]

【従来の技術】光ディスクは大容量で可搬性に優れてお り、実用化が進んでいる。この光ディスクはいずれも透 明基板上に記録層などを形成した後、その上にさらに記 録層を保護するために保護樹脂層を積層した構造になっ ており、記録層とは反対側の透明基板側からレーザー光 を入射することにより、情報の記録および/または再生 が行われる。

【0003】使用する基板としてはガラスやポリカーボ ネートやポリメチルメタクリレートなどがあるが、加工 性、取扱い性、価格などの点からポリカーボネートが多 く使用されている。しかし、このポリカーボネートは軟 らかく、また、ドライブ内での回転で生じる空気との摩 擦により静電気を帯びやすい。このため、ポリカーボネ ート基板は空気中の汚れが付着しやすく、容易に傷が付 きやすい。付着する汚れは多種多様であるが、代表的な ものとして空気中の $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ などの無機物や人の汗や指紋などの有機物などがあり、 その寸法も数百μmから0.01μmまで分布してい る。付着する汚れの種類や汚れ具合は使用環境によって 大きく異なる。これら汚れのうち、SiO₂、Fe₂ O  $_3$ 、 $A1_2O_3$  などの無機物は例えば、エアーブローを かけることにより比較的簡単に汚れを落とすことができ る。一方、人の汗や指紋などの油成分(有機物)は無機 物などの汚れとは異なり、エアーブローをかけただけで は汚れが落ちにくい。そのため、これら汚れに対しては 光ディスク専用のクリナーを用いて汚れを落とす方法が ある。しかし、いずれにしても汚れが光記録媒体表面に 付着した状態やそれが原因で基板に傷がついた状態で情 報の記録および/または再生を行った場合、レーザー光 が散乱し、信号エラーとなって正確な情報の記録および /または再生ができなくなる。 これらを防止するために 通常ポリカーボネート基板の表面保護を目的としてハー ドコート層を設けることが知られている。さらにゴミや ほこりなどを付着しにくくするためにハードコート層自 体に帯電防止性を付与することも知られている。例えば 特開昭60-239946号公報および特開昭61-2 76145号公報では帯電防止剤としてカチオン系のア ミンを添加したり、アニオン系のアルキルベンゼンスル ホン酸塩、非イオン性のポリオール、アルキルフェノー ルのエチレンオキサイド、両性系のイミダゾリン型やア ラニン型金属塩を添加、特開平3-49053号公報で は脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート 化合物を添加、特開平3-173949号公報ではラウ リル化合物などを添加、特開平4-80267号公報で はチオシアン酸およびアルキレングリコール鎖を有する

アニオン性界面活性剤を添加する方法がある。これら界 面活性剤はいずれもゴミやほこりやなどの無機物の汚れ を付着させにくくする効果がある。しかし、これら帯電 防止剤含有のハードコート剤では人の汗や指紋痕などの 有機物の汚れに対する防汚性についてはほとんど効果が ない。それにもかかわらず、これまであまり問題とされ なかったのは書き換え型光ディスクの多くがカートリッ ジに入っており、光ディスク表面に直接手で触れること があまりなかったからである。また、たとえ汚れた場合 でも光ディスク専用のクリーナー等を用いて、汚れを拭 き取ることで解決していた。しかし、将来的には書き換 え型光ディスクもカートリッジを用いず裸のままでの使 用も考えられ、これまで以上に人の汗や指紋痕などでデ ィスク表面を汚染する機会が増大することが予想され る。さらに高密度記録の光ディスク、例えばDVDのよ うな場合、レーザービームスポット径が小さいため、よ り小さな汚れに対しても信号エラーとなる可能性が高 い。この場合、もちろんクリナーを用いて汚れを拭き取 ることは可能であるが、汚れを拭き取る手間が増えるた めに作業性が悪くなるばかりでなく、ハードコート層自 体に傷が生じたり、あるいはハードコート層自体が摩耗 し、すり減ることも考えられる。

#### [0004]

Ç

【発明が解決しようとする課題】本発明は光記録媒体表 面に防汚性ハードコート層を設けることにより、光記録 媒体表面の防汚性を著しく向上させた光記録媒体を提供 するものである。

## [0005]

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため に、本発明は非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01~ 3重量%含有することを特徴とする光記録媒体用防汚性 ハードコート剤からなる。

【0006】また、本発明は非架橋型フッ素系界面活性 剤を0.01~3重量%含有するハードコート層を設け たことを特徴とする光記録媒体からなる。

#### [0007]

【発明の実施の形態】本発明では光記録媒体表面に非架 橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚性ハードコート 層を設けることにより光記録媒体表面の防汚性が著しく 向上できることを見出だした。

【0008】本発明において、対象とした汚れは主に人 間の汗や指紋痕であって、防汚とはこれらの汚れが付着 しないこと、または付着しにくいことを意味する。

【0009】本発明は非架橋型フッ素系界面活性剤を含 有する防汚性ハードコート剤および防汚性ハードコート 層を有する光記録媒体に関するものである。光情報記録 媒体とは光の照射により、情報の記録、消去、再生が可 能である光ディスク、光カード、光テープなどを示す。 これら光情報記録媒体には再生専用(ROM)光記録媒 体、光磁気記録媒体や相変化光記録媒体などの書換型

(RAM) 光記録媒体、部分再生専用型(PROM)光 記録媒体、追記型(WO)光記録媒体などがあるが、特 にカートリッジを用いず、裸のままで使用される光ディ スク、例えばCD-ROMのようなものや従来の光記録 媒体に比べて高記録密度化により、レーザービームスポ ット径がかなり小さくなり、より小さな汚れに対しても 信号エラーとなりやすいような光記録媒体、例えばDV Dのようなものに対して特に効果がある。

【0010】本発明において、防汚性ハードコート層を 設ける方法は、特に限定されないが、例えば、非架橋型 フッ素系界面活性剤をベースとなる硬化樹脂に溶解また は練り込み、塗布し硬化する方法などが用いられる。ま た、非架橋型フッ素系界面活性剤を含まないハードコー ト層を塗布した上に、さらに前記の防汚性ハードコート 層を設けてもかまわない。塗布方法は、スピンコート 法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコー ト法などを用いることができる。

【0011】ベースとなる硬化樹脂としては1分子中に 少なくとも 1 個以上の架橋性二重結合を有する化合物が 挙げられる。例えば、一般によく用いられる光硬化型樹 脂、熱硬化型樹脂、嫌気硬化型樹脂、あるいはこれら併 用硬化型樹脂などが使用できる。

【0012】光硬化型樹脂としては、ポリウレタンアク リレート、エポキシアクリレート、ポリオールアクリレ ートなどのアクリル系樹脂がある。 具体的には下記の  $(1) \sim (4)$ の組成物からなる。

【0013】(1)架橋性オリゴマー

- (2) 単官能および多官能モノマー
- (3)光重合開始剤
- (4)光開始助剤
- (1)としてポリエステル (メタ) アクリレート、ポリ エーテル (メタ) アクリレート、ポリウレタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、シリコ ーン(メタ)アクリレート等が挙げられる。具体的には ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリ プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ビスフ ェノールA型エポキシアクリレート、ポリウレタンのジ アクリレート、クレゾールノボラック型エボキシ(メ タ) アクリレート等がある。(2) としては2官能や3 官能や4官能や6官能の (メタ) アクリル酸エステル等 が挙げられる。具体的には2官能の(メタ)アクリル酸 エステルとしてはトリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレー。 ト、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート 等がある。3官能の (メタ) アクリル酸エステルとして はトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート等があ る。4官能の(メタ)アクリル酸エステルとしてはテト ラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート、ペン タエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート等があ

る。6官能の (メタ) アクリル酸エステルとしてはジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等がある。

(3)としてはケトン系、ベンゾイン系、チオキサン系等の光重合開始剤が挙げられる。具体的にはケトン系としてはアセトフェノン、ベンゾフェノン等がある。ベンゾイン系としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等がある。チオキサン系としてはチオキサン、2ーメチルチオキサン等がある。(4)としてはnーブチルアミン、トリエチルアミン、アリルチオ尿素等の光開始助剤が挙げられる。

【0014】このうち、特に好ましくはウレタンアクリレートおよび/またはエボキシアクリレート20~80 重量%、単官能および/または多官能アクリレート80 ~20重量%の混合系が挙げられる。

【0015】これら光硬化型樹脂を硬化させるのに用いる光は紫外線、電子線、あるいはガンマ線などであり、電子線あるいはガンマ線の場合、必ずしも上記(3)、

(4)を含有する必要はない。これらの線源としては高 圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプや加 速電子などが使用できる。

【0016】フッ素系界面活性剤には重合性二重結合を 持たずベースとなる樹脂とは架橋しない、いわゆる非架 橋型と重合性二重結合を有しベースとなる樹脂と架橋す る架橋型とがある。非架橋型フッ素系界面活性剤として はフッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルア ルコキシレート、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、 パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアル キルアンモニウム塩などがある。非架橋型フッ素系界面 活性剤としては (メタ) アクリレートの水素原子がフッ 素原子に置換した、いわゆるフッ素系(メタ)アクリレ ートやフッ素系エポキシアクリレートなどがある。この うち非架橋型フッ素系界面活性剤はベースとなる樹脂と は架橋しないために、硬化時にコーティング層の表面に **凝集する傾向がある。そのため、少量加えるだけで防汚** 効果が発揮される。一方、架橋型フッ素系界面活性剤の フッ素系(メタ)アクリレートやフッ素系エポキシアク リレートの場合、ベースとなる樹脂と架橋するために、 非架橋型フッ素系界面活性剤の時のように硬化時にコー ティング層の表面に凝集することがない。そのため、非 架橋型フッ素系界面活性剤と同じ程度の防汚効果を生み 出すためには相当量のフッ素系(メタ)アクリレートや フッ素系エポキシアクリレートを加える必要がある。し かし、この場合、ベースとなる樹脂の全体に対する割合 が低下するために、ベース樹脂が持つ本来の特性の悪化 が懸念される。例えば、粘度変化や表面硬度の低下など である。そのため、ベース樹脂が持つ本来の特性に影響 を与えることなく、充分な防汚性が発揮される非架橋型 フッ素系界面活性剤が好ましい。なかでもフッ素化アル キルエステルが特に防汚効果に優れている。例えば、次 のような構造式をもつものが挙げられる。

[0017]

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{CF}_3\text{C} \\ \text{F}_3\text{C} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CF} - \left(\text{CF}_2\right)_{\frac{1}{2}} \text{CF} - \left(\text{CF}_2\right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{OCH}_2\text{CHR}\right)_{\frac{1}{2}} \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{II} \\ \text{C} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{C} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{C} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{C} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{C$$

$$F_{3}C$$

$$CF - \left(CF_{2}\right) \xrightarrow{C} CF - \left(CF_{2}\right) \xrightarrow{C} \left(CF_{2}\right$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{F}_{3} \\ \text{CF} \\ \text{CF} \\ \text{CF}_{2} \\ \text{D} \\ \text{CF} \\ \text{CF}_{2} \\ \text{C} \\ \text{COCHRCH}_{2} \\ \text{C} \\ \text{COCHRCH}_{2} \\ \text{C} \\ \text{$$

ここでaは $0\sim15$ の整数、b、cおよびdは $0\sim15$ の整数である。Rは水素、または、メチル基、エチル基

などのアルキル基である。

【0018】このようなフッ素化アルキルエステルとし

ては例えば、住友スリーエム (株) の "フロラードFC -430" などがある。

【0019】この非架橋型フッ素系界面活性剤の濃度が 非常に低い場合、防汚効果が充分に発揮されない。濃度 が高い場合、粘度上昇が生じ、膜厚制御が困難になるば かりでなく、表面の硬度が低下する。そのため、傷が付 きやすくなる。これらの理由から、非架橋型フッ素系界 面活性剤の添加量はベース硬化樹脂に対して、0.01 ~3重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~ 1重量%がよい。

【0020】ハードコート層の防汚性はハードコート層 に対する汚れ物質の接触角を測定することにより評価が 可能であり、この接触角が大きければ防汚性に優れてい ることを示す。特に、接触角が90°以上で良好な防汚 性を得ることができる。汚れ物質は、主に人間の汗や指 紋痕であるが、測定の際には、それらの代用となる測定 液として人工汗を用いることができる。また、汗や指紋 痕の主成分である有機物のスクアレンを用いることも好 ましい。より好ましくは、人工汗、スクアレン両方の接 触角が90。以上であると良好な防汚性を得ることがで

## [0021]

【実施例】以下に本発明について、実施例により説明す る。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるも のではない。

【0022】防汚性の評価は(1)接触角の測定、

(2) 疑似指紋を用いて人工指紋液を圧着させ、拭き取 り後の払拭性の2種類で行った。接触角の測定は協和界 面科学 (株) の接触角計" FACE CONTACT-ANGLEMETER"を用い、静止接触角(以下、単 に接触角と略す)でおこなった。対象とした測定液は人 工汗、および汗や指紋痕の主成分のうち、有機物のオレ イン酸、スクアレン、トリオレインとした。人工指紋液 の拭き取り後の目視評価は疑似指紋(シリコン製)に人 工指紋液をつけ、2kg/cm²の荷重で付着させた 後、"キムワイプ ワイパーS-2000" (十条キン バリー(株))で3回拭き取り、人工指紋液の払拭性を 評価した。以下にその評価を示す。

[0023]

○:人工指紋痕が見えない

△:人工指紋痕が一部残っている

×:人工指紋痕がほとんど残っている

用いた人工汗および人工指紋液の成分は、下記のとおり

である。 【0024】人工汗の成分(水11あたり) L-ヒスチジンHC1・H2 O 0.5g 5.0g NaC1 5.0g リン酸二ナトリウム12H2 ○ 25. 0ml 1/10N NaOH 人工指紋液の成分(水:エタノール=1:1(体積比)

混合溶媒11あたり)

7.0g NaCl 1.0g 尿素 4.0g 乳酸(85%)

ハードコート層の表面硬度の測定は表面性測定機"トラ イボギア TYPE:HEIDON-14DR"(新東 科学(株))を用いて行った。測定条件はJIS K5 400-1990に準じて行なった。以下にその条件を 示す。

[0025]

移動速度:0.5mm/秒(30mm/分)

測定回数:5

:1.00±0.05kg 荷重

: "三菱ユニ" 鉛筆

【0026】(実施例1)紫外線硬化型ハードコート剤 (" ウレタンアクリレート" 50重量%、多官能アクリ レート48重量%、光重合開始剤"Irgacure1 2重量%)に非架橋型フッ素系界面活性剤とし 84" て住友スリーエム (株) の "フロラードFC-430" を0.6重量%添加し、充分に撹拌した。これを光ディ スク用ポリカーボネート基板(直径120mm、厚さ O. 6 mm) の記録層形成面と反対側にスピンコート法 により膜厚6μmに塗布した。その後、700mJ/cm 2 の紫外線を照射し、ハードコート層の硬化をおこな い、表面の接触角を測定した。各溶媒の接触角は以下の ようであった。

### [0027]

	接触角(度)		
人工汗	116.3		
オレイン酸	98.8		
スクアレン	97.8		
トリオレイン	105.5		

人工指紋液の払拭性、鉛筆硬度は以下のようになった。  $\circ$ 

人工指紋液の払拭性

HB 鉛筆硬度

【0028】(比較例1)非架橋型フッ素系界面活性剤 を添加しなかった以外は、実施例1と同様にハードコー ト剤をスピンコートし、硬化させた後、接触角を測定し

[0029]

	接触角(	度)	
人工汗	80.	7	
オレイン酸	47.	1	
スクアレン	42.	8	
トリオレイン	49.	5	
人工指紋液の払拭性	ŧ ×	×	
<b>公益</b> 種度		ΙB	

【0030】(比較例2)非架橋型フッ素系界面活性剤 のかわりに、架橋型フッ素系界面活性剤2-(パーフル オロオクチル) エチルメタアクリレートを10重量%添

加した以外は、実施例1と同様にし、接触角を測定し た。

## [0031]

	接触角(度)
人工开	100.6
オレイン酸	88.4
スクアレン	86.3
トリオレイン	94.6
人工指紋液の払拭	<b>£</b> △
鉛筆硬度	В
MI-PONC	悪玄田南洋

【0032】(比較例3)非架橋型フッ素系界面活性剤 のかわりに、帯電防止剤アルキルベンゼンスルホン酸塩 を0.6重量%添加した以外は、実施例1と同様にし、 接触角を測定した。

## [0033]

i	妾触角 (度)
人工汗	82.6
オレイン酸	46.6
スクアレン	43.9
トリオレイン	47.2
人工指紋液の払拭性	×
鉛筆硬度	нв

## [0034]

【発明の効果】光記録媒体の表面に非架橋型フッ素系界 面活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けること により人の汗や指紋痕などに対する防汚性が向上した。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>		識別記号		FI COSK	5/10
C08K	5/10				5/19
	5/19				5/42
	5/42	•	•	CO8L	33/04
C08L	33/04			000-	63/10
	63/10			•	75/14
	75/14				